

다중 도핑 한 ZnO 박막의 열처리 영향

이승훈, 김영도, 김원목*

한양대학교, *한국과학기술연구원

Effect of heat treatment on multiply-doped ZnO thin films

Seung Hun Lee, Young Do Kim, *Won Mok Kim

Hanyang Univ. *KIST

Abstract : 양이온 금속원소(AI)와 음이온 할로겐 원소(F) 및 수소를 다중 도핑한 ZnO 박막을 rf 마그네트론 스퍼터를 이용하여 코닝 글라스에 증착하여 도핑량과 진공중에서의 열처리에 따른 전기적 및 광학적 특성에 대하여 고찰하였다. 양이온이 할로겐 및 수소와 동시에 도핑될 시, 금속이온의 농도가 낮은 것이 TCO 박막의 전기적 특성 향상에 유리하게 작용하는 것으로 나타났으며, 동일한 F 함량에 대하여는 수소가 증가할수록 박막의 전기적 특성이 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 열처리에 따른 F와 H의 거동은 반대로 나타나서, 최적의 상대적인 도핑 조성이 있음을 시사하였고, $36.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 홀 이동도와 $2.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항을 가지는 ZnO계 박막의 제조가 가능하였다.

Key Words : RF magnetron sputtering, Fluorine, Hydrogen, ZnO

1. 서론

TCO 관련연구에서 널리 쓰이고 ITO는 전기적, 광학적 특성이 우수하다는 장점이 있으나, 인듐은 고가일뿐 아니라 매장량도 제한적 이므로 인듐을 사용하지 않는 대체 재료의 개발이 시급하다 [1]. 불순물이 도핑된 ZnO는 저온공정이 가능하고, 수소 플라즈마 분위기에서 안정성이 우수하며, 특성이 없는 원소로 구성되어 있어 ITO 대체 TCO의 유력한 후보이다. 현재까지는 Al, Ga와 같이 주로 양이온 금속 원소가 도핑된 박막이 주로 연구되어 왔으며, 최근에는 ZnO 박막에 있어서는 n-type 도너로 작용한다고 알려진 수소의 영향도 본격적으로 연구되고 있으나, 음이온 도핑에 대한 연구보고는 극히 제한적이다. 최근 수소가 ZnO 박막내에서 O-H bond를 형성할 시, F와 같은 음이온 도펀트로 작용한다는 보고가 있었으며 [2], F와 같은 음이온 도펀트는 원자가대에 위치하고 있는 산소와 치환됨으로써 전도대의 섭동을 최소화 시킬 수 있어 낮은 광 흡수와 높은 전하 이동도를 가질 수 있다고 보고되었다 [3]. 본 연구에서는 이러한 양이온 금속원소와 음이온 할로겐 원소 및 수소가 동시에 도핑된 ZnO 박막을 제조하여 이들의 전기적 및 광학적 특성을 고찰하였고, 또한 진공중에서의 열처리를 통하여 물성 향상의 가능성 여부를 조사하였다.

2. 실험

rf 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Al_2O_3 함량이 1와 2 wt.%를 포함하는 ZnO 타겟을 이용하여 F와 H를 co-doping하여 증착하였다. 기판은 0.5 mm인 Corning glass를 이용하였고, 기판과 타겟과의 거리는 60 mm로 고정하였으며, 증착온도는 150도였다. 챔버의 Base pressure는 5×10^{-7} torr 이하를 유지하였고, 공정압력은 1.2 mtorr로 하였다. 균일한 증착을 위해 기판을 10 rpm으로 회전시키며 증착하였고, rf power는 50W로 고정하

였다. Sputtering에 사용된 gas는 10 vol.% H_2 를 포함하는 혼합가스와 1 vol.% CF_4 를 포함하는 혼합가스 및 순수한 Ar 가스를 사용하여 각각의 유량을 제어함으로써 F와 H의 상대적인 혼입량을 조절하였다. 각각의 Al_2O_3 함량 (A1, A2)에 대하여 두 시리즈의 F 조성이 제작되었는데, 하나는 CF_4 가스 체적분율을 0.2 vol.%로 고정시키고 (F2) 수소의 체적분율을 0에서 6 vol.% 까지 증가시킨 것과, 다른 하나는 CF_4 가스 체적분율을 0.4 vol.%로 고정시키고 (F4) 수소의 체적분율을 0에서 6 vol.%로 증가시킨 것이다. 각 시리즈는 F2A1, F4A1, F2A2 및 F4A2로 명명하였다.

박막의 두께는 회석시킨 HCl에 샘플을 etching 시킨 후 profilometer를 이용하여 측정하였으며, 제작된 모든 박막은 250 ~ 330 nm 사이에 있었다. 박막의 전기적 특성은 자체 제작된 FCM 장비를 개조한 홀 측정 장비를 사용하였으며, 광학적 특성은 UV-VIS Spectrophotometer를 사용하여 파장 250~1100 nm에서 박막의 투과도 및 반사도를 측정하였다. 열처리에 따른 영향을 알아보기 위해 RTA를 사용하여 200 mtorr 이하의 Ar분위기에서 300 °C에서 1시간 동안 열처리를 한 후 전기적, 광학적 특성을 다시 측정하여, 열처리 전 후를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 F2A1, F4A1, F2A2 및 F4A2 시리즈 박막의 비저항을 나타내었다. 증착된 박막들은 F이 함량이 적은 F2 시리즈가 전 구간에 걸쳐 낮은 비저항을 나타냈으며, 수소의 함량이 증가함에 따라 비저항이 감소하는 거동을 보여주었다. 열처리 후, Al 함량이 적은 A1 시리즈는 대체로 비저항의 감소를 보였으나, Al 함량이 많은 A2 시리즈는 수소의 함량이 낮은 경우에는 비저항의 감소를, 그리고 수소의 함량이 높은 경우에는 오히려 비저항의 증가를 가져왔다.

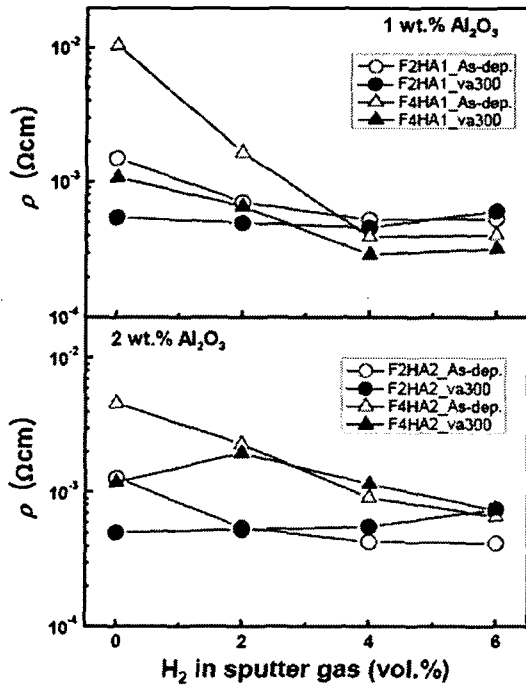


그림1. H₂ 함량에 따른 F2A1, F4A1, F2A2 및 F4A2시리즈 박막의 열처리 전/후의 비저항 거동 비교.

그림 2에는 상기 그림 1에 보인 비저항의 거동을 고찰하기 위하여 각 시리즈의 홀 이동도를 자유전하 농도에 대하여 나타내었다. 주어진 Si와 F에 대하여 수소가 증가 하면서 전하농도는 증가하는 경향을 보였다. 홀 이동도의 경우, A1 시리즈와 F2A2 시리즈는 대체로 수소 첨가에 따라 홀 이동도도 같이 증가하는 경향을 보였으나 F4A2 시리즈는 소량의 수소에 대해서는 홀 이동도가 증가하였으나 수소가 더 증가하게 되면 홀 이동도는 감소하였다. 그림에서 주목할 점은, Si의 양이 적은 A1 시리즈가 A2 시리즈에 비하여 높은 홀 이동도를 나타낸다는 것이며, 이로부터 양이온의 금속 원소의 함량이 낮을 때가 음이온 동시 도핑시 더욱 유리하다는 것을 보여준다. 진공중에서 열처리를 한 후, 모든 박막은 홀 이동도의 증가를 보였다. 그러나 자유전하 농도의 경우에는 수소의 함량에 따라 서로 다른 거동을 보였는데, 수소가 없거나 낮은 경우에는 열처리 후 자유전하 농도가 증가하였으나, 수소 함량이 높은 박막들은 열처리 후 자유전하 농도가 감소하는 거동을 나타냈다. 이 결과로부터, F는 증착된 상태에서는 도펀트로서 유효하게 작용을 잘 못하지만 열처리에 의하여 도핑 효율을 높일 수 있다는 것을 보이며, 반면에 수소는 증착된 상태에서는 유효한 도펀트로서 작용하나, 열처리에 따라 수소가 빠져나와 도핑 역할이 저하되는 것을 알 수 있다.

4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO 박막에 Si, F와 H의 도핑량에 따른 효과와 전기적, 광학적 특성에 대하여

고찰하였다. 300℃로 1시간 동안 열처리 후 CF₄ 0.4%와 H₂ 4 vol.%일 때 36.2 cm²/Vs의 높은 홀 이동도와 2.9×10⁻⁴ Ωcm의 낮은 비저항을 가지는 TCO 박막을 제조할 수 있었다. 본 연구는 양이온성 금속 이온과, 음이온성 할로겐 원소 및 수소를 함께 도핑할 시 최적의 조건이 있으며, 최적 도핑 조성과 열처리 조건을 확립하면 양질의 TCO 박막 제조가 가능함을 보였다.

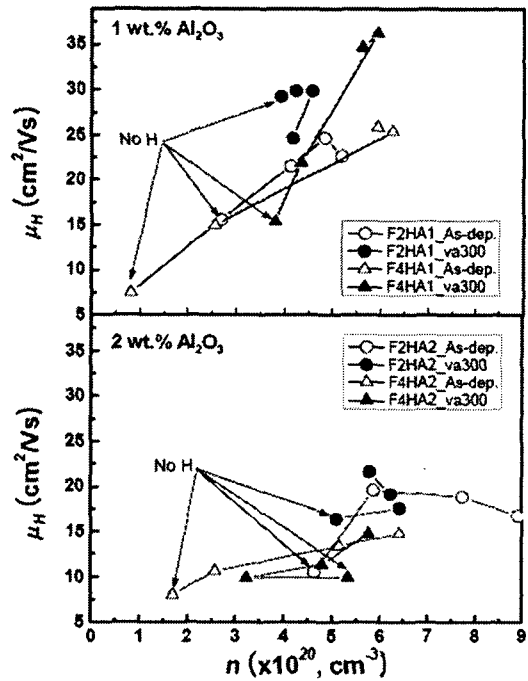


그림2. F2A1, F4A1, F2A2 및 F4A2시리즈 박막의 홀 이동도와 자유전하 농도의 상관관계.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다

참고 문헌

- [1] T. Minami, 2000 MRS Bull. 25(8) 38-44
- [2] S.H. Lee, T.S. Lee, K.S. Lee, B. Cheong, Y.D. Kim, and W.M. Kim, 2008 J. Phys. D 41 095303 1-6
- [3] D.Y. Ku, Y.H. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, T.-Y. Seong, and W.M. Kim, 2008 J. Electroceram. DOI 10.1007/s10832-008-9480-8